

891 1107  
E16  
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

22 Esposito  
**PATENTCHRIFT**

(19) **DD** (11) **259 530 A3**

4(51) C 07 C 121/18  
C 07 C 120/00

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

(21) WP C 07 C / 290 971 8 (22) 05.06.88 (45) 31.08.88

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, Schwedt (O.), 1330, DD  
(72) Schaller, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Knaack, Karl-Ernst, Dipl.-Ing.; Köhler, Richard, Dr. Dipl.-Ing.; Heibisch, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Pavel, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Reinhardt, Jürgen, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Feinstreinigung von Acetonitril

(55) Acetonitril, Feinstreinigung, Verfahrenskopplung, Destillation, Strippung, Desorption, Blasendestillationskolonne, Teilkondensator

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Feinstreinigung eines oxidativ und destillativ vorbehandelten Acetonitrils, das als Verunreinigungen Wasser und Propionitril sowie Spuren von Oxidationsprodukten der Substanzen Oxazol, Blausäure, Methacrylnitril, Acrylnitril, Allylalkohol und Acrolein enthält. Durch prozeßspezifische Kopplung von Verfahren der Destillation, Strippung, Kondensation und zweistufigen Desorption werden im Absorptionsspektrum der Wellenlänge von 200 bis 300 nm Durchlässigkeiten erreicht, die den Normwerten für ein spektroskopisch reines Endprodukt entsprechen und die Wirtschaftlichkeit bekannter Verfahren zur Feinstdestillation von Acetonitril durch Senkung der Acetonitrilverluste deutlich übertreffen. Nach Abtreibung des Wasser-Acetonitril-Azeotrops erfolgt die Feindestillation bei Atmosphärendruck, Temperaturen von 345–355 K und einem Rücklaufverhältnis von 20–30:1 unter Strippung des Abtriebes mit Inertgas. Durch definierte Zugabe des Strippgases in dem nachgeschalteten bei 310–330 K betriebenen Teilkondensator, der zusätzlich mit Inertgasbesprudelung ausgeführt ist, wird eine zweistufige Desorption des Teilkondensats erreicht, wobei die im Acetonitril noch gelösten Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen ausgetrieben werden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Ⓢ ULTRA-PURIFIC. OF ACETONITRILE BY FRACTIONAL DISTN. & AFTER  
OXIDATIVE TREATMENT AND DISTN., REDUCING LOSS AND COST OF  
ENERGY AND APPTS.

89000167

CK-573

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Feinstreinigung eines oxidativ und destillativ vorbehandelten Acetonitrils, das als Verunreinigungen noch Wasser und Propionitril sowie Spuren von Oxidationsprodukten der Substanzen Oxazol, Blausäure, Methacrylnitril, Acrylnitril, Allylalkohol und Acrolein enthält, in einer Blasendestillationskolonne mit nachgeschaltetem Teilkondensator, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Ausgangsprodukt bei 335–345 K ohne äußeren Rücklauf destilliert wird, die Fortsetzung der Destillation im Temperaturbereich von 345–355 K bei einem Rücklaufverhältnis von 20–30:1 unter Zusatz eines Inertgases zum Abtrieb im Mengenverhältnis von 1:0,5–1,5 erfolgt, der Abtrieb anschließend im Teilkondensator kondensiert und das Kondensat auf dem Kondensatorboden bei einer Temperatur von 310–330 K einer Beaufschlagung mit Inertgas ausgesetzt wird, wobei das Mengenverhältnis Inertgas:Abtrieb 3:1 beträgt und die Zuführung des Inertgases im oberen Drittel der Kondensatfüllstandshöhe liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Inertgas Stickstoff eingesetzt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Feinstreinigung eines oxidativ- und destillativ vorbehandelten Acetonitrils, d.h. in relativ geringen Mengen als Verunreinigungen noch Wasser und Propionitril sowie Spuren von Oxidationsprodukten der Substanzen Oxazol, Blausäure, Methacrylnitril, Acrylnitril, Allylalkohol und Acrolein enthält.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Als Nebenprodukt bei der Ammoxidation von Propen fällt unter anderem Acetonitril an, das z. B. durch Azeotropdestillation mit sich anschließender destillativer Reinigung zu technisch reinem Acetonitril aufbereitet wird. Das technisch reine Acetonitril enthält eine Reihe von Verunreinigungen, die einen Einsatz z. B. in der Ultraviolett-spektralanalyse, der Chromatografie oder als Desorptionsmittel bei technischen Verfahren verhindern.

Zur Nachreinigung des technisch reinen Acetonitrils sind mehrere Verfahren bekannt, die aber hauptsächlich wie die DE-OS 30 1291 auf die Entfernung ausgewählter Verunreinigungen mitunter durch Zusatz systemfremder Lösungs- und Schleppmittel ausgerichtet sind.

In dem DD-WP 229274 wird ein Verfahren zur Entfernung von ungesättigten organischen Verbindungen aus einem destillativ vorgereinigtem Acetonitril vorgestellt, mit dem die für die angegebenen Verwendungszwecke erforderliche Reinheit des Acetonitrils gewährleistet wird.

Dabei wird das destillativ vorgereinigte Acetonitril einer katalytisch oxidativen Behandlung zur Umwandlung der ungesättigten organischen Verbindungen z. B. nach DD-WP 225692 unterworfen und nach DD-WP 230529 anschließend einer fraktionierenden Teilkondensation mit nachgeschalteter Quenchung zugeführt. Das dabei zwar in sehr hoher Reinheit als Sumpfprodukt anfallende Acetonitril weist aber noch relativ geringe Mengen an ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, Propionitril und Wasser auf. Eine Nachbehandlung des katalytisch-oxidativ und destillativ vorbehandelten Acetonitrils ist deshalb erforderlich, um die für den Verwendungszweck des Acetonitrils geforderten Reinheiten zu erreichen. Aus ökonomischen Gründen erfolgt nach dem Stand der Technik die Nachbehandlung des Acetonitrils durch Zusatz von Kaliumpermanganat als festes Oxidationsmittel zur Oxidation der im Spurenbereich vorliegenden ungesättigten Verunreinigungen. Die sich anschließende Feindestillation und Kondensation zeigte aber, daß die durch die Kaliumpermanganatbehandlung entstehenden Oxidationsprodukte der Verunreinigungen destillativ schwer zu entfernen sind und sich nachteilig auf die Acetonitrilreinheit auswirken. Gemessen wurde die Reinheit des Acetonitrils im Absorptionsspektrum von 200 bis 300 nm, das durch die Oxidationsprodukte der Verunreinigungen im Bereich von 200 bis 230 nm einen deutlichen Einbruch im Spektrum aufwies. Die geforderte Acetonitrilreinheit konnte teilweise nur durch einen sehr hohen personellen und zeitlichen Aufwand mit der bestehenden Anlage erreicht werden und führt dann infolge der Ausschleusung der Verunreinigungen zu hohen Acetonitrilverlusten.

## Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, durch geringen energetischen und apparativen Aufwand an bestehenden Anlagen aus einem oxidativ und destillativ vorbehandeltem Acetonitril, störende Verunreinigungen, wie die Oxidationsprodukte der Verunreinigungen, Propionitril und Wasser zu entfernen. Weiterhin wird eine Senkung der Reinigungsverluste an Acetonitril angestrebt.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung aus einem oxidativ und destillativ vorbehandeltem Acetonitril die Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen, Wasser und Propionitril durch eine prozeßspezifische Kopplung der Verfahrensstufen Destillation, Stripping, Kondensation und Desorption zu entfernen. Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß in einer Blasendestillationskolonne mit nachgeschaltetem Teilkondensator eine diskontinuierliche Feinreinigung erfolgt, wobei durch Abtrieb des Azeotrops das Acetonitril getrocknet und bei der sich anschließenden Feindestillation unter Zumischung eines Inertisierungsgases das Ausstrippen der anhaftenden Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen in der

89000167

Blasendestillationskolonne durchgeführt wird. Durch eine am Teilkondensator folgende zweistufige Desorption werden die im Acetonitril noch gelösten Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen ausgetrieben und ein Reinstacetonitril erhalten. Die zweistufige Desorption wird dabei so ausgeführt, daß unter Wiederverwendung des Strippgases mit definierter Einspeisehöhe und Verteilung im Teilkondensator das Strippgas als Grobdesorptionsmittel wirkt und durch zusätzliche Beaufschlagung des Teilkondensatorbodens mit einem feinverteilten Inertisierungsgas die Feindesorption erfolgen kann. Als Inertisierungsgas ist vorzugsweise Stickstoff einzusetzen. Durch die definierten Betriebsparameter am Kondensator wird einerseits die Löslichkeit der mit dem Strippgas mitgeführten Acetonitrilverunreinigungen begrenzt sowie andererseits der Mißriß von Acetonitril aus dem Teilkondensator und damit Acetonitrilverluste verhindert.

Das Propionitril als weitere Verunreinigung konzentriert sich während der Feinreinigung im Kolonnensumpf auf und kann anschließend dort ausgeschleust werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß nach Abtrieb des Wasser-Acetonitril-Azeotrops bei etwa 335–345 K ohne äußeren Rücklauf die Feindestillation bei Atmosphärendruck unter Zugabe von Stickstoff als Strippgas bei 345–355 K und einem Rücklaufverhältnis von 20 bis 30:1 betrieben wird, wobei sich die zudosierte Strippgasmenge zur Abtriebsmenge wie 1,5 bis 0,5:1 verhalten. Die Einspeisung des Strippgases und des Abtriebes im oberen Drittel der Teilkondensatorfüllhöhe erfolgt und durch deren Verteilung in der Flüssigphase eine erste Desorption sowie durch eine feinverteilte Stickstoffbesprühung des Teilkondensatorbodens die weitere Desorption der im Acetonitril noch gelösten Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen gewährleistet wird. Die Teilkondensationstemperatur im Temperaturbereich von 310 bis 330 K liegt und das Mengenverhältnis über den Teilkondensatorbogenzugeführte Stickstoffmenge zum Abtrieb sich wie 3 zu 1 verhalten.

Es zeigte sich, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Destillation, Strippung, nachfolgender Kondensation mit zweistufiger Desorption das Acetonitril Durchlässigkeiten im Absorptionsspektrum der Wellenlänge von 200 bis 230 nm erreichte, die den vorgegebenen Normwerten für das Endprodukt entsprechen und gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Feindestillation von Acetonitril durch Senkung der Acetonitrilverluste deutlich angehoben werden konnte.

#### Ausführungsbeispiel

Ein katalytisch-oxidativ und destillativ nach den DD-WP 229 274, 225 692 sowie 230 529 vorgereinigtes Acetonitril wies noch folgende Verunreinigungen auf:

Propionitril	340 ppm	Allylalkohol	33 ppm
Wasser	0,17 Ma.-%	Acrylnitril	85 ppm
Oxazol	≤ 10 ppm	Acrolein	209 ppm
Methacrylnitril	≤ 10 ppm		
Blausäure	≤ 10 ppm		

wobei die im Spurenbereich vorliegenden Acetonitrilverunreinigungen einer oxidativen Nachbehandlung unterzogen werden. Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat eingesetzt. Die anschließende Feinreinigung des Acetonitrils wurde in einer Blasendestillationskolonne mit nachgeschaltetem Teilkondensator durchgeführt.

Nach Abtrieb des Wasser-Acetonitril-Azeotrops aus der Blasendestillationskolonne bei etwa 340 K ohne äußeren Rücklauf erfolgte die Feindestillation des Acetonitrils, die bei Atmosphärendruck, 351 K sowie einem Rücklaufverhältnis von 22:1 durchgeführt wurde. Als Strippgas wurde Stickstoff in einem Mengenverhältnis zum Abtrieb von 0,8:1 eingesetzt, dessen Zugabeort in den Teilkondensator bei  $\frac{1}{4}$  der Kondensatorfüllstandshöhe lag. Die Teilkondensatortemperatur betrug 320 K, während Stickstoff als Desorptionsmittel in einem Mengenverhältnis zum Abtrieb von 0,5:1 über den Teilkondensatorboden zudosiert wurde. Während das im Sumpf der Blasendestillationskolonne angereicherte Propionitril ausgeschleust wurde, wies das über Kopf der Blasendestillationskolonne abgetriebene Reinstacetonitril die dem Verwendungszweck entsprechenden Reinheiten mit einem Wassergehalt von 275 ppm auf. Die Durchlässigkeit des Reinstacetonitrils im Absorptionsspektrum konnte speziell im Bereich der Wellenlänge 200–230 nm von 10–20% durch das erfindungsgemäße Verfahren bis auf die Normwerte für das Endprodukt mit Durchlässigkeiten größer 50% angehoben werden. Die vorherige diskontinuierlich, betriebene Ausschleusung der im Teilkondensator angereicherten Oxidationsprodukte der Acetonitrilverunreinigungen, verbunden mit hohen Acetonitrilverlusten sowie hohem meßtechnischen und -zeitlichen Aufwand, konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren erheblich verbessert werden.

89000167

PRT FU IND

25.

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER

89-000169/01

SECONDARY ACCESSION

089-000081

TITLE

Ultra-purificn. of acetonitrile - by fractional  
distn. after oxidative treatment and distn., reducing  
loss and cost of energy and appts.

DERWENT CLASSES

E16

PATENT ASSIGNEE

(PETR ) VEB PETROCHEM SCHWEDT

INVENTORS

SCHALLER W, KNAACK KE, KOHLER R, HEBISCH H, PAVEL  
D, REINHARDT J

NUMBER OF PATENTS

1

PATENT FAMILY

DD-259530-A 88.08.31 (8901)

PRIORITY

86.06.05 86DD-290971

3 3<sup>∞</sup>

APPLICATION DETAILS

86.06.05 86DD-290971

INT'L. PATENT CLASS.

C07C-120/00 C07C-121/18

ABSTRACT

(DD-259530)

Ultra-purificn. of acetonitrile (I), subjected to  
oxidative and distillative pretreatment, which is  
still contaminated with water and propionitrile (II)  
and traces of oxidn. prods., i.e. oxazole (III), HCN,  
methacrylonitrile (IV), acrylonitrile (V), allyl  
alcohol (VI) and acrolein (VII), is carried out in a  
distillation column fitted with a partial condenser.  
During the process, (a) the starting material is  
distilled at 335-345 K without external reflux; (b)  
distillation is continued at 345-355 K at a reflux  
ratio of 20-30:1, with addn. of an inert gas to expel  
distillate in 1.0.5-1.5 ratio; (c) the distillate is  
condensed in the partial condenser; and (d) the  
condensate is treated with inert gas in the still at  
310-330 K, using a ratio of inert gas to distillate  
of 3:1 and with introduction of inert gas in the top  
third of the condensate filling height.

Pref. N2 is used as inert gas.

USE/ADVANTAGE - The costs of energy and appts.  
are small and (I) losses are reduced. (3pp  
Dwg.No.0/0)

SS 2?

PRT FU IND

25.

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER

89-000169/01

SECONDARY ACCESSION

C89-000081

TITLE

Ultra-purificn. of acetonitrile - by fractional  
distn. after oxidative treatment and distn., reducing  
loss and cost of energy and appts.

DERWENT CLASSES

E16

PATENT ASSIGNEE

(PETR ) VEB PETROCHEM SCHWEDT

INVENTORS

SCHALLER W, KNAACK KE, KOHLER R, HEBISCH H, PAVEL  
D, REINHARDT J

NUMBER OF PATENTS

1

PATENT FAMILY

DD-259530-A 88.08.31 (8901)

PRIORITY

86.06.05 86DD-290971

3 3<sup>∞</sup>

APPLICATION DETAILS

86.06.05 86DD-290971

INT'L. PATENT CLASS.

C07C-120/00 C07C-121/18

ABSTRACT

(DD-259530)

Ultra-purificn. of acetonitrile (I), subjected to  
oxidative and distillative pretreatment, which is  
still contaminated with water and propionitrile (II)  
and traces of oxidn. prods., i.e. oxazole (III), HCN,  
methacrylonitrile (IV), acrylonitrile (V), allyl  
alcohol (VI) and acrolein (VII), is carried out in a  
distillation column fitted with a partial condenser.  
During the process, (a) the starting material is  
distilled at 335-345 K without external reflux; (b)  
distillation is continued at 345-355 K at a reflux  
ratio of 20-30:1, with addn. of an inert gas to expel  
distillate in 1:0.5-1.5 ratio; (c) the distillate is  
condensed in the partial condenser; and (d) the  
condensate is treated with inert gas in the still at  
310-330 K, using a ratio of inert gas to distillate  
of 3:1 and with introduction of inert gas in the top  
third of the condensate filling height.

Pref. N2 is used as inert gas.

USE/ADVANTAGE - The costs of energy and appts.  
are small and (I) losses are reduced. (3pp  
Dwg.No.0/0)

SS 2?

PRT FU IND

25.

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER

89-000169/01

SECONDARY ACCESSION

089-000081

TITLE

Ultra-purificn. of acetonitrile - by fractional  
distn. after oxidative treatment and distn., reducing  
loss and cost of energy and appts.

DERWENT CLASSES

E16

PATENT ASSIGNEE

(PETR ) VEB PETROCHEM SCHWEDT

INVENTORS

SCHALLER W, KNAACK KE, KOHLER R, HEBISCH H, PAVEL  
D, REINHARDT J

NUMBER OF PATENTS

1

PATENT FAMILY

DD-259530-A 88.08.31 (8901)

PRIORITY

86.06.05 86DD-290971

3 3<sup>∞</sup>

APPLICATION DETAILS

86.06.05 86DD-290971

INT'L. PATENT CLASS.

C07C-120/00 C07C-121/18

ABSTRACT

(DD-259530)

Ultra-purificn. of acetonitrile (I), subjected to  
oxidative and distillative pretreatment, which is  
still contaminated with water and propionitrile (II)  
and traces of oxidn. prods., i.e. oxazole (III), HCN,  
methacrylonitrile (IV), acrylonitrile (V), allyl  
alcohol (VI) and acrolein (VII), is carried out in a  
distillation column fitted with a partial condenser.  
During the process, (a) the starting material is  
distilled at 335-345 K without external reflux; (b)  
distillation is continued at 345-355 K at a reflux  
ratio of 20-30:1, with addn. of an inert gas to expel  
distillate in 1.0.5-1.5 ratio; (c) the distillate is  
condensed in the partial condenser; and (d) the  
condensate is treated with inert gas in the still at  
310-330 K, using a ratio of inert gas to distillate  
of 3:1 and with introduction of inert gas in the top  
third of the condensate filling height.

Pref. N2 is used as inert gas.

USE/ADVANTAGE - The costs of energy and appts.  
are small and (I) losses are reduced. (3pp  
Dwg.No.0/0)

SS 2?